Über das

Tri-Tetrahydrochinolin-N-Phosphin und dessen Derivate.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Johannes Grossheim

aus

Celle.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1896.

Referent: Prof. Dr. A. Michaelis.

Meinen lieben Eltern.

Einleitung.

Die einwertigen Reste des Phosphortrichlorids und Phosphoroxychlorids — die Gruppen PCl_2 und $POCl_2$ — bezeichnet man nach A. Michaelis[1] mit den Namen Chlorphosphin und Oxychlorphosphin.

Treten diese Reste in das Molekül von aromatischen Kohlenwasserstoffen an Stelle von Wasserstoff, so entstehen die eigentlichen Chlorphosphine bezw. Oxychlorphosphine; in diesen Verbindungen ist der Phosphor mit dem Kohlenstoff des Kerns direkt verbunden und zwar sehr fest, so dass derselbe nicht durch Erhitzen mit Salpetersäure, sondern nur durch Glühen mit Kalk im Sauerstoffstrom bestimmt werden kann.

Tritt dagegen der Rest an Stelle von Wasserstoff, der an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden war, so entstehen Verbindungen, die man früher

[1]) Annalen der Chemie 260, 1.

z. B. als Ester der Phosphorigsäurechloride (bezw. Ester der Phosphorsäurechloride) bezeichnet hatte. Nach A. Michaelis[1] werden solche Verbindungen als O- bezw. N-Chlorphosphine bezeichnet.

Hieran würden sich noch die S-Chlorphosphine schliessen, wie z. B. $C_6H_5SPCl_2$, wo der Rest PCl_2 an Stelle eines Wasserstoffatoms getreten ist, welches an Schwefel gekettet war; bis jetzt sind aber derartige Verbindungen, in der aromatischen Reihe wenigstens, noch nicht bekannt.

Ist im Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid nur ein Chloratom durch ein Radikal ersetzt, so wird die Verbindung primäres Chlorphosphin bezw. Oxychlorphosphin genannt; durch Eintritt von zwei oder drei organischen Resten entstehen die sekundären und tertiären Verbindungen.

Wie oben gezeigt, würde man also je nach dem Eintritt des Radikals an Stelle eines an Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms zwischen primären, sekundären O-S-N-Chlorphosphinen und tertiären O-S-N-Phosphinen zu unterscheiden haben.

Die O-Chlorphosphine sind zuerst von Noack[2] durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phenole erhalten worden, z. B. $C_6H_5OPCl_2$, $(C_6H_5O)_2PCl$, ebenso die tertiäre Verbindung $(C_6H_5O)_3P$.

Von den S-Chlorphosphinen ist in der aliphati-

---

[1]) Ber. 1894, 27, 2557.

[2]) Annalen der Chemie 218, 85.

schen Reihe von A. Michaelis[1] das Äthyl-S-Chlorphosphin $C_2H_5SPCl_2$ durch Einwirkung von Merkaptan auf Phosphortrichlorid erhalten worden; in der aromatischen Reihe dagegen ist ein S-Chlorphosphin, wie schon oben angeführt, noch nicht bekannt.

Für die N-Chlorphosphine, die auch bis jetzt wenig untersucht sind, lieferte Wichelhaus[2] einen Repräsentanten in dem Benzolsulfodichlorphosphamid $C_6H_5SO_2NHPCl_2$. Wichelhaus erhielt dasselbe in grossen Krystallen durch Behandeln von Benzolsulfonsäureamid mit Phosphorpentachlorid.

Neuerdings ist es A. Michaelis und K. Luxembourg[3] gelungen, von einem heterocyklischen sekundären Amin, dem Piperidin, ein Piperidin-N-Chlorphosphin $C_5H_{10}NPCl_2$ als farblose Flüssigkeit darzustellen. Ebenso wurden als N-Chlorphosphine von aliphatischen sekundären Aminen erhalten: das

Diäthylamin N-Chlorphosphin $(C_2H_5)_2NPCl_2$

und das

Diisobutylamin N-Chlorphosphin $(iC_4H_9)_2NPCl_2$.

Es sind im allgemeinen an der Luft rauchende, stechend riechende Flüssigkeiten, die vom Wasser allmählich zersetzt werden.

Viel leichter lassen sich die N-Oxychlorphosphine erhalten, welche ebenfalls in primäre und sekundäre Verbindungen zerfallen. Hierher gehören noch als

---

[1]) Ber. 5, 7.
[2]) Ber. 2, 502.
[3]) Ber. 29, 710.

tertiäre Verbindungen die Anilide, Toluide u. s. w., der Orthophosphorsäure, welche nach der neuen Nomenklatur als N-Phosphinoxyde bezeichnet werden.

Während sich die N-Oxychlorphosphine der primären aromatischen Amine als sehr unbeständig erweisen, sind diejenigen der sekundären aliphatischen Amine an der Luft vollkommen beständige Körper, die von Wasser bei längerem Kochen, von Alkohol nicht zersetzt werden. In der aromatischen Reihe ist bei den sekundären Aminen nur vom Diphenylamin[1] ein N-Oxychlorphosphin bekannt $(C_6H_5)_2NPOCl_2$.

Von den N-Oxychlorphosphinen der sekundären aliphatischen Amine sind ebenfalls von A. Michaelis und K. Luxembourg[2] folgende Verbindungen erhalten worden:

Diäthylamin-N-Oxychlorphosphin
$(C_2H_5)_2NPOCl_2$,

Dipropylamin-N-Oxychlorphosphin
$(C_3H_7)_2NPOCl_2$,

Diisobutylamin-N-Oxychlorphosphin
$(iC_4H_9)_2NPOCl_2$,

Diamylamin-N-Oxychlorphosphin
$(C_5H_{11})_2NPOCl_2$.

Auch die von A. Michaelis und F. Oster beschriebenen Verbindungen sollen hier erwähnt werden. Durch Zusammenwirkung von Phosphoroxychlorid und Phenylhydrazin erhielten sie die

---

[1]) P. Otto, Ber. 28, 613.
[2]) Ber. 29, 712.

tertiäre Verbindung $(C_6H_5NHNH)_3PO$, welche sie Phosphorylphenylhydrazid nannten.

Beständige und schön krystallisierende Körper wurden durch Einwirkung der Chlorphosphine auf Phenylhydrazin erhalten, z. B. das Phosphenylphenylhydrazon $(C_6H_5P:NNHC_6H_5)$, bei welchen, wie bei den Phosphazoverbindungen der Phosphor mit dem Stickstoff durch doppelte Bindung zusammenhängt.

Von allen diesen Verbindungen sind die N-Phosphinoxyde am längsten bekannt. So stellte H. Schiff[1] das Ortho-Phosphorsäureanilid oder Anilin-N-Phosphinoxyd $(C_6H_5NH)_3PO$ dar, ohne es jedoch weiter zu untersuchen.

Eingehender beschäftigten sich A. Michaelis und v. Soden[2] damit, um es mit dem isomeren Triamidotriphenylphosphinoxyd $(C_6H_4NH_2)_3PO$ zu vergleichen.

P. Rudert[3] stellte später die N-Phosphinoxyde der Toluidine und Naphtylamine und die entsprechenden Säuren der sekundären N-Oxychlorphosphine dar. Nach den Untersuchungen desselben erwiesen sich die N-Phosphinoxyde als äusserst beständige Verbindungen, in deren Kern man auch Brom und NO_2-Gruppen einführen kann.

Phosphoroxychlorid wirkt auf Anilin und Toluidin derart ein, dass unter Entweichen von Salzsäure

---

[1]) Annalen der Chemie 101, 303.
[2]) Daselbst 229, 334.
[3]) Ber. 26, 565.

alle drei Chloratome des Phosphoroxychlorids durch den Aminrest ersetzt werden.

$$PO Cl_3 + 3 C_6 H_5 NH_2 = PO(C_6 H_5 NH)_3 + 3 HCl.$$

Lässt man dagegen Phosphoroxychlorid auf salzsaures Anilin einwirken, so entsteht, wie A. Michaelis und Schulze[1] nachgewiesen, unter Entweichen von Salzsäure ein Anilin-N-Oxychlorphosphin $C_6 H_5 NH PO Cl_2$.

Das Reaktionsprodukt von Phosphortrichlorid auf salzsaures Anilin bildet nach den Untersuchungen von A. Michaelis und G. Schröter[2] eine schöne krystallisierende Verbindung: das Phosphazobenzolchlorid $C_6 H_5 N : P Cl$, das dem Diazobenzolchlorid entsprechend zusammengesetzt ist.

Die Einwirkung der freien aromatischen Amine, z. B. von Anilin auf Phosphortrichlorid erscheint noch nicht genügend aufgeklärt, trotzdem über die Einwirkung des freien Anilins auf Phosphortrichlorid wiederholt eingehende Arbeiten ausgeführt worden sind.[3]

So will Tait[4] beim Erwärmen von Anilin mit Phosphortrichlorid das salzsaure Salz des Anilin-N-Phosphins $P(NHC_6 H_5)_3$, 3 HCl erhalten haben. Es gelang ihm jedoch nicht, auf Zusatz von Alkali das freie N-Phosphin abzuscheiden.

Später fanden Jackson und Mencke[5], dass beim Vermischen von Phosphortrichlorid mit Anilin

---

[1]) Ber. 26, 2938.
[2]) Ber. 27, 490.
[3]) Annalen der Chemie 270, 111.
[4]) Zeitschrift für Chemie 1865, 648.
[5]) American Chemical Journal 6, 89.

sich wahrscheinlich das primäre Anilin-N-Chlorphosphin ($PCl_2C_6H_5NH$) bildete, da beim Erhitzen der Substanz sich salzsaures Anilin verflüchtigte, und das sekundäre Anilin-N-Chlorphosphin $PCl(C_6H_5NH)_2$ zurückblieb.

Glatter verläuft die Einwirkung das Piperidins auf Phosphortrichlorid. Es wurde auf diese Weise von A. Michaelis und K. Luxembourg[1] das erste N-Phosphin, das Tripiperidin-N-Phosphin, als gut krystallisierender, völlig analysenreiner Körper erhalten.

Wie bei den wahren Phosphinen, d. h. solchen, bei denen der Kohlenstoff des Radikals mit dem Phosphor verbunden ist, eine Vereinigung mit Alkyljodiden zu Phosphoniumverbindungen leicht zu bewerkstelligen ist, so ist dasselbe bei diesem N-Phosphin der Fall.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Michaelis habe ich nun die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf das dem Piperidin ähnliche heterocyklische sekundäre Amin, das Tetrahydrochinolin, untersucht und so ebenfalls ein N-Phosphin $(C_9H_{10}N)_3P$ als ziemlich beständigen Körper erhalten.[2] Dasselbe gab eine Reihe schön krystallisierender Derivate und verhielt sich ähnlich dem Tripiperidin-N-Phosphin. Während jedoch Jodmethyl und Jodäthyl auf den letztgenannten Körper sehr energisch einwirkten, liess sich das Tri-Tetrahydro-

[1]) Ber. 28, 2205.
[2]) Ber. 28, 2207.

chinolin-N-Phosphin damit zusammenbringen, ohne dass in der Kälte eine Reaktion eintrat. Nach gelindem Erwärmen wurde auf Zusatz von Äther die feste Phosphoniumverbindung $(C_9H_{10}N)_3PCH_3J$ abgeschieden, die sich aus heissem Wasser umkrystallisieren liess. Mit Jodäthyl liess sich die Phosphoniumverbindung nicht mit Sicherheit darstellen.

Da sich auch das Phosphoniumhydroxyd, das Chlorid und das Platindoppelsalz bilden liess, charakterisieren sich diese Körper als wahre Phosphoniumverbindungen.

Das Tri-Tetrahydrochinolin-N-Phosphinoxyd liess sich leicht erhalten durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Tetrahydrochinolin als gut krystallisierende Verbindung.

Zur Herstellung des Tri-Tetrahydrochinolin-N-Phosphinsulfids wurden verschiedene Versuche gemacht. Am zweckmässigsten erwies sich die Darstellung durch direktes Zusammenschmelzen des Phosphins mit Schwefel. Es wurde so als rein weisse krystallisierende Verbindung erhalten.

Nicht ganz so schön aussehend liess sich derselbe Körper durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Tetrahydrochinolin darstellen.

Während Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkt genau übereinstimmten, war in Bezug des Krystallsystems ein Unterschied zu konstatieren.

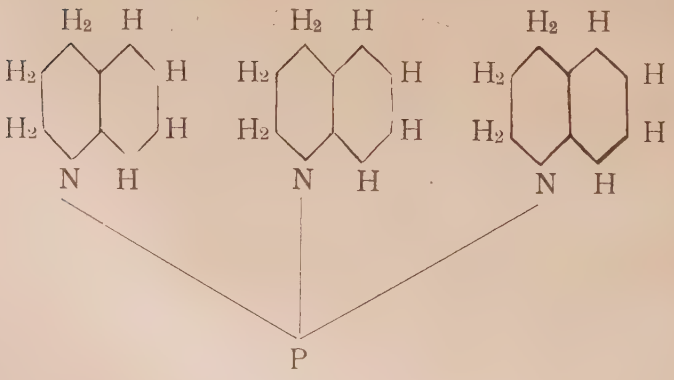
Die durch Zusammenschmelzen mit Schwefel gewonnenen Krystalle waren bei der mikroskopischen Untersuchung völlig isotrop, und war es gleichgültig,

ob sie aus Benzol oder Chloroform umkrystallisiert waren; die mit Phosphorsulfochlorid erhaltenen zeigten Dichroismus. Erstere gehörten demnach zum regulären System und waren Würfel mit durch Oktaëder abgestumpften Ecken, letztere wahrscheinlich zum rhombischen System und waren tafelförmig ausgebildete Krystalle, die an einigen Exemplaren ein dem Würfel ähnliches Aussehen hatten.

Aus dem oben Gesagten geht also hervor, dass das Tri-Tetrahydrochinolin-N-Phosphin hinsichtlich seines Verhaltens mit dem Tripiperidin-N-Phosphin eine grosse Ähnlichkeit zeigt.

Experimenteller Teil.

Tri-Tetrahydrochinolin-N-Phosphin



$(C_9H_{10}N)_3P$.

Diese Verbindung wird nach folgender Reaktionsgleichung erhalten:

$$3\,C_9H_{11}N + PCl_3 = (C_9H_{10}N)_3P + 3\,HCl.$$

Die drei Moleküle HCl wirken auf weitere drei Moleküle $C_9H_{11}N$ ein und bilden drei Moleküle salzsaures Tetrahydrochinolin

$$3\,C_9H_{11}N + 3\,HCl = 3\,C_9H_{11}N, HCl,$$

es sind also sechs Moleküle Tetrahydrochinolin in Anwendung zu bringen.

Zur Darstellung des Körpers liess ich zu 10 g Tetrahydrochinolin 2 g Phosphortrichlorid hinzutropfen. Jeder einzelne Tropfen bewirkte eine Reaktion, und nach kurzer Zeit war der Kolbeninhalt unter Erwärmung zu einer weissen Masse erstarrt.

Diese behandelte ich im Scheidetrichter mit Äther und Wasser, letzteres sollte das salzsaure Tetrahydrochinolin aufnehmen und das N-Phosphin vom Äther gelöst werden.

Nach längerem Schütteln war die Ätherschicht völlig farblos geblieben, und nach dem Verdunsten des Äthers hatten sich kleine Kryställchen in äusserst geringer Menge abgeschieden. Es musste also das N-Phosphin in Äther fast unlöslich sein.

Aus dem Wasser wurde mittelst Natronlauge Tetrahydrochinolin zurückerhalten, welches bei späteren Versuchen wieder Verwendung fand.

Nun hatte sich aber auf der Trennungsstelle zwischen Wasser und Äther eine weisse schaumige Masse abgesetzt, in der die gewünschte Verbindung zu suchen war. Eine nähere Untersuchung und die Analysen bestätigten diese Annahme.

Bei späteren Darstellungen liess ich zu 10 g Tetrahydrochinolin, dem ein wenig Äther zugesetzt war, 2 g Phosphortrichlorid langsam zutropfen. Das Reaktionsprodukt war eine feste, gelblich weiss gefärbte Masse. Dieselbe wurde im Scheidetrichter

solange mit Äther und Wasser geschüttelt, bis sich alles Ungelöste als weisser Schaum auf der Trennungsstelle abgesetzt hatte. Dieses wurde abgesaugt und solange mit Wasser ausgewaschen, bis sich mit Silbernitrat kein Chlor mehr nachweisen liess. Nach öfterem Abspülen mit Äther und Alkohol wurde der Körper zum Trocknen auf Thonplatten gebracht.

Die Elementaranalyse ergab:

0,1487 g Substanz lieferten 0,4128 g CO_2 und 0,0963 H_2O, entsprechend 0,1123 C und 0,0107 H.

Gefunden:	Berechnet:
C = 75,72 %.	75,87 %.
H = 7,195 „	7,026 „

Stickstoffbestimmung:

0,1515 g Substanz lieferten bei 21° und 760 mm Druck = 13,26 ccm N = 0,01509 g.

Gefunden:	Berechnet:
N = 9,96 %.	9,83 %.

Zur Phosphorbestimmung verfuhr ich nach Michaelis und Gentzken.

Die Substanz wurde in einem Schiffchen mit feinkörnigem Natronkalk und Ätzkali überdeckt und in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glas geschoben. Vor der Substanz befand sich eine verhältnismässig lange Schicht von Ätzkalk, hinter derselben eine kürzere Schicht.

Die Röhre wurde dann allmählich im langsamen

Luftstrom erhitzt und zwar so, dass das vordere Ende stärker erwärmt wurde; später wurde ein Sauerstoffstrom durchgeleitet.

Der Phosphor wurde aus der salpetersauren Lösung des Röhreninhaltes mit molybdänsaurem Ammonium gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen, mit Ammoniak gelöst, dann die Phosphorsäure mit Magnesiumgemisch als phosphorsaures Ammonium-Magnesium gefällt und nach dem Glühen gewogen.

0,3690 g Substanz lieferten 0,0945 g $Mg_2P_2O_7$.

	Gefunden:	Berechnet:
P =	7,17 %	7,26 %
N =	9,96 „	9,83 „
H =	7,19 „	7,02 „
C =	75,72 „	75,87 „

Das Tri-Tetrahydrochinolin-N-Phosphin ist eine rein weisse, krystallinische Verbindung. Sie ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, aus ersterem Lösungsmittel krystallisiert sie sehr gut aus, und zwar in rhombischen Tafeln, von heissem Alkohol wird sie unter Zersetzung, von Wasser und Äther nicht gelöst.

Der Schmelzpunkt liegt bei 202—204°.

Wie unten gezeigt wird, bildet dies N-Phosphin sehr beständige Derivate. Es wurde das Oxyd und Sulfid dargestellt, welches durch direkte Addition von Schwefel zum N-Phosphin und auch

durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Tetrahydrochinolin erhalten wurde; beides sind sehr gut krystallisierende Körper.

Ebenso wie die wahren Phosphine liess sich dieses N-Phosphin mit Alkyljodiden zu Phosphoniumverbindungen vereinigen, die völlig den Charakter dieser Verbindungen zeigen. Durch Silberoxyd liess sich daraus das Hydroxyd, mit Salzsäure das Chlorid und mit Platinchlorid das Platindoppelsalz bilden.

Eine Addition der Halogene gelang nicht, da sich hierbei immer die halogenwasserstoffsauren Salze bildeten.

Tri-Tetrahydrochinolin-N-Phosphinoxyd.

$$(C_9H_{10}N)_3P:O.$$

Die Verbindung wird dargestellt, indem man, wie oben, ein Molekül Phosphoroxychlorid auf sechs Moleküle Tetrahydrochinolin einwirken lässt.

$$6\,C_9H_{11}N + POCl_3 =$$
$$3\,(C_9H_{10}N)_3P:O + 3\,C_9H_{11}N,HCl.$$

Beide Flüssigkeiten wurden in den berechneten Mengen zusammengegossen, ohne dass eine besondere Reaktion eintrat.

Das Gemisch erwärmte sich etwas und erstarrte nach und nach zu einer festen Masse; die gelbe Färbung ging allmählich in eine dunklere über.

Nach dem Erkalten versetzte man mit Wasser, dem ein wenig Essigsäure hinzugefügt war, und erwärmte; ein gelbliches Öl schied sich ab, welches am besten gleich in den Scheidetrichter gegossen, mit Äther versetzt und geschüttelt wurde. Aus dem Äther, der eine gelbe Färbung angenommen hatte, krystallisierte die neue Verbindung sehr gut aus. Zum grössten Teil waren es unvollständig ausgebildete Krystalle von gelb-roter Farbe; einige liessen eine deutliche Krystallform erkennen, welche sich als rhombisches Prisma mit Makrodoma und klein ausgebildetem Brachydoma erwies. Nach öfterem Umkrystallisieren aus Äther wurden weissgelbe Krystalle erhalten, die an der Luft eine dunklere Farbe annahmen.

Die Elementaranalyse ergab:

0,2390 g Substanz lieferten 0,6392 g CO_2 und 0,14526 g H_2O, entsprechend 0,17434 C und 0,01614 H.

	Gefunden:	Berechnet:
C =	72,94 %.	73,13 %.
H =	6,75 „	6,77 „

Die Stickstoffbestimmung ergab:

I. 0,1565 g Substanz lieferten bei 15° und 773 mm Druck = 12,20 ccm N = 0,01454 g.

II. 0,1552 g Substanz lieferten bei 12° und 758 mm Druck = 12,21 ccm N = 0,01444 g.

Gefunden:	Berechnet:
I. N = 9,29 %.	9,48 %.
II. N = 9,30 „	9,48 „

Die Phosphorbestimmung, in oben angeführter Weise ausgeführt, zeigte:

0,4055 g Substanz lieferten 0,1045 g $Mg_2P_2O_7$.

Gefunden:	Berechnet:
P = 7,17 %.	7,00 %.
N = 9,29 „	9,48 „
9,30 „	9,48 „
H = 6,75 „	6,77 „
C = 72,94 „	73,13 „

Das Phosphin ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, nicht löslich in Wasser. Schmelzpunkt 90—91°.

Ferner wurde versucht, dieselbe Verbindung zu erhalten durch Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd auf Tri-Tetrahydrochinolin-N-Phosphin.

Zu der Lösung des N-Phosphins in Benzol wurde gelbes Quecksilberoxyd im Überschuss gefügt. Das Gemisch wurde 48 Stunden auf dem Sandbade am Rückflusskühler im gelinden Kochen gehalten und öfter umgeschüttelt. Das überschüssige Quecksilberoxyd wurde abfiltriert und das klare Filtrat verdunstet, wodurch nach einigen Tagen rein weisse Krystalle erhalten wurden. Dieselben zeigten aber nicht den Schmelzpunkt 90—91°, den das N-Phosphinoxyd hatte, sondern einen solchen von 204—205°; es konnte

also auf diese Weise das N-Phosphinoxyd nicht erhalten werden, da das N-Phosphin, wie aus dem Schmelzpunkt hervorgeht, zurückerhalten wurde.

Während der Phosphor in dem N-Phosphin mit drei Valenzen gebunden ist, tritt er hier, wie in den folgenden Verbindungen fünfwertig auf. Im Oxyd und Sulfid ist er noch an das zweiwertige Sauerstoff- resp. Schwefelatom, in den Alkyladditionsprodukten an den einwertigen Alkylrest und an ein einwertiges Halogenatom gebunden.

Mit Schwefel verbindet sich das Tri-Tetrahydrochinolin-N-Phosphin zu dem

Tri-Tetrahydrochinolin-N-Phosphinsulfid.

$(C_9H_{10}N)_3P:S.$

Die angewandten Methoden zur Darstellung dieser Verbindung waren:

1. Kochen des N-Phosphins mit Schwefel in Benzollösung.

2. Direktes Erhitzen der beiden Substanzen.

3. Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Tetrahydrochinolin.

Die letzten beiden Wege führten zu dem gewünschten Resultat.

2 g des N-Phosphins wurden in wasserfreiem Benzol gelöst und in die Lösung fein gepulverter Stangenschwefel eingetragen; darauf wurde am

Rückflusskühler auf dem Wasserbade mehrere Stunden erwärmt.

Der Schwefel war vollständig in Lösung gegangen. Beim Erkalten hatte sich überschüssiger Schwefel in rhombischen Oktaëdern in der Mitte des Kolbens abgesetzt. Er liess sich mechanisch leicht entfernen. Nach längerer Zeit schied sich eine gelblich gefärbte krystallinische Masse ab, in der wieder deutlich Schwefelkrystalle zu erkennen waren. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Äther und Alkohol wurde eine heller gefärbte Masse erhalten, deren Schmelzpunkt von 160° auf 185° stieg, die aber schon bei 125° zusammenzusinken anfing.

Es wurde schliesslich nochmals alles in Benzol gelöst unter Zusatz von Tri-Tetrahydrochinolin-N-Phosphin, welches den überschüssigen Schwefel binden sollte.

Eine einheitliche Verbindung konnte auch so nicht erhalten werden, da das erhaltene Produkt bei 125° zu schmelzen anfing und erst bei 185° vollständig flüssig geworden war.

Es wurde nun versucht, das Sulfid darzustellen durch Zusammenschmelzen von gepulvertem Stangenschwefel mit dem N-Phosphin. Zunächst wurden beide, Schwefel im Überschuss, im Reagensrohr im Ölbad auf 200° erhitzt. Bei 120° wurde die Masse rötlich gefärbt und bei 170° war sie zu einer dunkelroten Flüssigkeit geschmolzen, die beim Erkalten fest wurde und den charakteristischen Chinolingeruch hatte; während des Erhitzens wurde eine

deutliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff wahrgenommen. Der feste Rückstand löste sich wenig in Alkohol, Äther und Eisessig, zum Teil in Benzol, nach dessen Verdunsten eine gelbliche Schmiere zurückblieb. Die grössere Menge löste sich nicht und bildete beim Zerreiben ein gelbbraunes Pulver.

Bei dem folgenden Versuch wurden beide Substanzen in den berechneten Mengen zusammengebracht und auf 170° im Ölbad erhitzt. Die Masse wurde dunkelrot und flüssig; der Geruch nach Schwefelwasserstoff und Chinolin wurde weniger bemerkt, auch konnte alles mit Alkohol und Benzol in Lösung gebracht werden. Aus beiden Lösungen schieden sich kleine glitzernde, rote Krystalle ab, die den Schmelzpunkt 191° zeigten und durch wiederholtes Umkrystallisieren die rote Färbung nicht verloren.

Um sie zu entfärben, wurden sie mit Alkohol, dem ein wenig Benzol zugesetzt war, gelöst; man erhielt eine klare, rotgefärbte Flüssigkeit. Nach Zusatz von gereinigter Tierkohle wurde einige Zeit gekocht und die Kohle abfiltriert. Das Filtrat wurde in einer Krystallisationsschale aufgefangen, die in einem heissen Sandbade stand, um das Abscheiden der Krystalle zu verlangsamen. Schon nach kurzer Zeit schieden sich kleine weisse Krystalle von sehr schönem Glanz in reichlicher Menge ab.

Zur Bestimmung des Schwefels wurde die ab-

gewogene Menge des Sulfids mit Brom im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt und als Bariumsulfat gewogen.

0,3928 g Substanz ergaben 0,1894 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 6,65 %.	6,97 %.

Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dass die Krystalle dem regulären System angehörten; es sind Würfel, deren Ecken durch Oktaëder abgestumpft sind.

Die Ausbeute betrug 50 %.

Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Äther.

Der Schmelzpunkt liegt bei 192°.

Es wurden ferner verschiedene Versuche angestellt, zu derselben Verbindung zu gelangen durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Tetrahydrochinolin.

Auf diese Weise liess sich ein Sulfid erhalten, welches mit dem oben beschriebenen dieselben Eigenschaften hat, nur bezüglich des Krystallsystems eine Abweichung zeigt. Jene Krystalle gehörten dem regulären, diese dem rhombischen System an. Wie unten gezeigt wird, wurden die verhältnismässig besten Resultate erzielt, wenn beide Flüssigkeiten, in den berechneten Mengen vereinigt, längere Zeit auf 100° erwärmt wurden. Bei höherem Erhitzen wurden rote schmierige Massen

erhalten, aus denen sich die krystallisierende weisse Sulfidverbindung nicht herstellen liess.

20 g Tetrahydrochinolin und 4,24 g Phosphorsulfochlorid wurden in den berechneten Mengen (1 Mol. $PSCl_3$ auf 6 Mol. $C_9H_{11}N$) zusammengegossen, ohne dass eine Reaktion eintrat.

Bei gelindem Erwärmen färbte sich die Flüssigkeit, die anfangs gelb war, ein wenig dunkler. Nach stärkerem Erhitzen wurde sie dickflüssig, um sich nach plötzlichem Aufschäumen dunkelrot zu färben; nach dem Abkühlen war sie zu einer festen, roten, durchsichtigen Masse erstarrt.

Um das gebildete salzsaure Tetrahydrochinolin zu lösen, wurde mit Wasser gekocht und filtriert; während man im Filtrat durch Natronlauge Tetrahydrochinolin nachweisen konnte, setzte sich auf dem Filter ein roter Körper ab, der auf Thonplatten gebracht im Exsikkator schmierig wurde. Er wurde teils mit Alkohol, teils mit Äther zur Lösung gebracht. Nach dem Verdunsten der Lösungsmittel hinterblieb in beiden Fällen eine braun-rote schmierige Masse.

Bei dem folgenden Versuch wurden die beiden Flüssigkeiten vereinigt und sich selbst überlassen. Nach längerem Stehen war die Färbung besonders am Boden des Gefässes etwas dunkler geworden. An der Oberfläche hatten sich nadelförmige Krystalle von salzsaurem Tetrahydrochinolin gebildet. Da augenscheinlich nur in geringem Grade eine Reaktion erfolgt war, so wurde, um eine Einwirkung herbei-

zuführen, die Masse in einem mit Chlorcalciumrohr gut verschlossenen Reagensrohr im Wasserbade erwärmt, ohne dass eine wesentliche Veränderung eintrat, darauf im Ölbad auf 170°.

Unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff wurde die Menge dickflüssig und bekam eine dunkelrote Färbung.

Ein Teil des Reaktionsproduktes wurde wie oben behandelt. Aus Alkohol und Benzol hatte sich eine flockige, weiss-gelbe Masse ausgeschieden, die auf Thonteller gebracht, wieder schmierig und rot wurde. Der Rest wurde mehrere Stunden mit reichlicher Menge Wasser gekocht, und der rote Rückstand mit Alkohol am Rückflusskühler erhitzt.

Nachdem alles in Lösung gegangen war, wurde mit gereinigter Tierkohle gekocht und filtriert. In dem gelb gefärbten Filtrat hatten sich nach einiger Zeit kleine glänzende Krystalle abgesetzt, die einen Schmelzpunkt von 190° zeigten; doch war die Ausbeute zu gering, um weitere Untersuchungen damit machen zu können.

Bei den beiden folgenden Versuchen wurde auf 140° resp. 100° im Ölbad erhitzt. Unter gelindem Aufschäumen trat die Reaktion ein, nur war im letzteren Falle die Rotfärbung nicht so intensiv. Beide Mengen, in der oben beschriebenen Weise behandelt, lieferten kleine glänzende Krystalle, die nach dem Reinigen mit Alkohol und Äther von weisser Farbe waren.

Die Schwefelbestimmung ergab:

0,2770 g Substanz lieferten 0,1376 $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 6,82 %	6,97 %

Nach der mikroskopischen Untersuchung gehörten die Krystalle, da sie Dichroismus zeigten, nicht dem regulären System an, sondern waren wahrscheinlich rhombische Tafeln, die an einigen Exemplaren ein dem Würfel ähnliches Aussehen hatten.

Der Schmelzpunkt liegt bei 191—192°.

Einwirkung von Salzsäure auf Tri-Tetrahydrochinolin-N-Phosphin.

Um das Verhalten des N-Phosphins gegen Salzsäure zu prüfen, wurde es mit konzentrierter Salzsäure behandelt. Es löste sich leicht darin, und auf Zusatz von Natronlauge entstand eine weisse Trübung in der Flüssigkeit, in der man auch kleine Öltröpfchen bemerken konnte. Darauf wurde mit Äther geschüttelt, der, wenn eine Zersetzung eingetreten wäre und sich Tetrahydrochinolin gebildet hätte, dasselbe aufnehmen sollte. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben Tropfen eines gelbbraunen Öls zurück. In die ätherische Lösung des letzteren wurde Salzsäuregas eingeleitet. Eine bräunliche feste Masse hatte sich nach längerem Einleiten abgesetzt. Diese wurde nach dem Verdunsten des

Äthers in Alkohol gelöst, aus welchem sich kleine prismatische Krystalle abschieden, die einen Schmelzpunkt von 181—182° zeigten. Es ist dies derselbe, den das salzsaure Tetrahydrochinolin besitzt.

Ein weiterer Versuch wurde durch Einleiten von Salzsäuregas gemacht. Hierzu wurde in die benzolische Lösung des N-Phosphins mit Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Nach einiger Zeit entstand ein weisser Niederschlag. Er wurde abfiltriert und im Exsikkator neben Paraffin und Kalihydrat getrocknet. Es war eine weisse krystallinische Masse mit dem Schmelzpunkt 177—181°.

Um nachzuweisen, ob die Verbindung Phosphor enthielt, wurde sie mit Soda und Salpeter geschmolzen und durch Ammoniummolybdat in ihr die Anwesenheit von Phosphor nachgewiesen. In Wasser löste sie sich äusserst leicht und krystallisierte auch gut wieder heraus. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Krystalle lag bei 182°. In Benzol, auf Zusatz von etwas Alkohol gelöst, lieferte sie lange weisse Nadeln mit dem Schmelzpunkt 182°. Vorstehende Produkte, auf Phosphor geprüft, liessen die Gegenwart desselben nicht mehr erkennen.

Durch Natronlauge wurde aus ihnen in wässeriger Lösung ein Öl abgeschieden. Dasselbe, wie oben behandelt, lieferte ebenfalls eine krystallisierte Verbindung, die bei 180—182° schmolz.

Eine Chlorbestimmung des aus Benzol umkrystallisierten Körpers ergab folgendes Resultat:

0,2965 g der getrockneten Substanz lieferten 0,2490 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet: für $C_9H_{11}N,HCl$:
Cl = 20,81 %	20,94 %

Es hat sich also gezeigt, dass das N-Phosphin durch Salzsäure gespalten und in salzsaures Tetrahydrochinolin und phosphorige Säure übergegangen ist.

Der Versuch, Schwefelkohlenstoff anzulagern, misslang ebenfalls.

Das N-Phosphin wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und erwärmt; aus demselben schieden sich weisse Krystalle ab, die, auf Schwefel geprüft, die Anwesenheit desselben ergaben. Der Schwefel war aber nur anhaftend und der Schwefelkohlenstoff hatte nur als Lösungsmittel gedient, da die Krystalle aus Benzol umkrystallisiert keinen Schwefel mehr enthielten und auch denselben Schmelzpunkt wie das Ausgangsmaterial hatten.

Einwirkung der Halogene auf Tri-Tetrahydrochinolin-N-Phosphin.

In die benzolische Lösung des N-Phosphins liess ich in der berechneten Menge Jod, ebenfalls in Benzol gelöst, langsam einfliessen; es entstand eine

gelbliche Trübung, die nach und nach dunkler wurde. Nach dem Erwärmen und Verdunsten des Benzols hatten sich neben einer dunkeln weichen Masse gut ausgebildete Krystalle von schwach gelber Farbe abgeschieden. Nach öfterem Abspülen mit Äther und Alkohol wurden sie getrocknet und analysiert.

Zur quantitativen Bestimmung des Jods wurde die wässerige, mit wenig Salpetersäure angesäuerte Lösung mit Silbernitrat gefällt.

0,2020 g Substanz ergaben 0,1773 g Ag J.

Gefunden:	Berechnet:
J = 47,52 %.	47,57 % für $C_9H_{11}N,HJ$.
	37,29 „ „ $(C_9H_{10}N)_3P\begin{matrix}J\\J\end{matrix}$.

Die Krystalle sind löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, schwer löslich in Äther. Der Schmelzpunkt liegt bei 170°, während der des jodwasserstoffsauren Tetrahydrochinolins bei 170—171° liegt.

Wie bei dieser Verbindung, so hat sich auch bei der Einwirkung von Brom nicht das Bromid bezw. Jodid gebildet, sondern es sind die brom- bezw. jodwasserstoffsauren Salze erhalten worden.

Mit Brom wurde in analoger Weise verfahren. Bei einigen Versuchen bildete sich eine braune ölige Masse, die sich beim Erkalten als glasiger Überzug an den Gefässwänden absetzte. Aus der Lösung mit Alkohol schieden sich kleine glänzende Krystalle aus, und nach öfterem Umkrystallisieren derselben

ergab die Brombestimmung, die durch Glühen mit Kalk ausgeführt wurde, folgendes Resultat:

0,2515 g Substanz lieferten 0,22815 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet:
Br = 38,56 %.	37,38 % für $C_9H_{11}N,HBr$.
	27,26 „ „ $(C_9H_{10}N)_3P\begin{matrix}Br\\Br.\end{matrix}$

Bei ferneren Proben wurde Brom in die Lösung des N-Phosphins in Chloroform eingetragen.

Auch hier schieden sich kleine weisse Krystalle ab, in denen sich aber Phosphor nicht nachweisen liess, und die annähernd denselben Schmelzpunkt wie das bromwasserstoffsaure Salz hatten.

Durch Einleiten von trockenem Chlorgas in die benzolische Lösung entstand ein weisser Niederschlag in geringer Menge, der nach längerem Durchleiten wieder verschwand. Nach dem Verdunsten des Benzols blieb eine gelbgefärbte syrupartige Masse zurück, aus der sich ein krystallisierender Körper nicht abscheiden liess.

Tri-Tetrahydrochinolin-methylphosphoniumjodid.

$$(C_9H_{10}N)_3P\begin{matrix}CH_3\\J.\end{matrix}$$

2 g des N-Phosphins wurden mit überschüssigem Methyljodid versetzt, worin es sich teils sofort, teils beim gelinden Erwärmen zu einer klaren, gelb-

gefärbten Flüssigkeit löste. Ein Teil des Methyljodids wurde verdunstet.

Auf Zusatz von Äther setzte sich eine gelbe klebrige Masse an den Wänden und am Boden des Gefässes ab. Nach Abwaschen mit Äther und längerem Kochen mit vielem Wasser war alles in Lösung gegangen. Beim Erkalten schied sich die Verbindung krystallinisch ab.

Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhielt ich kleine rhombische Nadeln darstellende Krystalle von weisser Farbe.

Zur quantitativen Bestimmung des Jods wurde wie oben verfahren.

0,3666 g Substanz ergaben 0,1540 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet:
J = 22,63 %.	22,32 %.

Es ist löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther, daher letzterer zum Reinigen angewandt werden kann.

Der Schmelzpunkt liegt bei 188°.

Einwirkung von Jodäthyl auf Tri-Tetrahydrochinolin-N-Phosphin.

In Jodäthyl löste sich die Verbindung ebenso leicht wie in Jodmethyl. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Jodäthyls wurde wie oben verfahren. Aus der wässerigen Lösung schieden sich aber keine Krystalle ab, sondern eine bräunliche Flüssigkeit

blieb zurück; ich löste dieselbe in Alkohol und erhielt eine Masse, die nach dem Trocknen auf Thonplatten eine gelbe Farbe hatte.

Die Jodbestimmung ergab einen bedeutenden Überschuss an Jod.

Bei späteren Versuchen überliess ich die Lösung des N-Phosphins in Jodäthyl längere Zeit sich selbst. Es hatte sich dann ein weisser Körper an den Wänden des Gefässes abgesetzt, welcher jedoch nach dem Waschen mit Äther bei der Analyse kein befriedigendes Resultat lieferte, so dass also das Tetrahydrochinolin-N-Phosphin sich mit Jodäthyl nicht oder doch nur sehr schwierig zu verbinden vermag.

Tri-Tetrahydrochinolin-methylphosphoniumchlorid.

$$(C_9H_{10}N)_3P\begin{matrix}CH_3\\Cl.\end{matrix}$$

Kocht man eine wässerige Lösung der Jodmethylphosphoniumverbindung mit frisch gefälltem Silberoxyd im Überschuss solange, bis eine abfiltrierte Probe, mit Salpetersäure angesäuert, mit Silbernitrat Jod nicht mehr erkennen liess, so bildete sich neben Jodsilber die Hydroxylverbindung.

Das ausgeschiedene Jodsilber nebst überschüssigem Silberoxyd wurde abfiltriert. Das Filtrat, welches zur grösseren Konzentration eingedampft wurde, zeigte eine deutlich alkalische Reaktion.

Nach Zusatz von Salzsäure und weiterem Eindampfen bildete sich ein weisser Überzug auf der Flüssigkeit, und später schied sich ein weisser Körper krystallinisch ab.

Die Chlorbestimmung, wie die analoge Jodbestimmung ausgeführt, ergab:

0,2550 g Substanz lieferten 0,07834 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 7,60 %.	7,43 %.

Das Phosphoniumchlorid ist löslich in Wasser und Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 148—150°.

Tri-Tetrahydrochinolin-methylphosphoniumplatinchlorid.

$$\left[(C_9H_{10}N)_3P\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}\right]_2PtCl_4.$$

Wird eine wässerige Lösung des Tri-Tetrahydrochinolinmethylphosphoniumchlorids mit Platinchloridlösung versetzt, so entsteht sofort ein voluminöser, gelb gefärbter Niederschlag von Tri-Tetrahydrochinolinmethylphosphoniumplatinchlorid.

Um überschüssiges Platinchlorid zu entfernen, wurde mehrere Male mit Wasser ausgewaschen und dann versucht, das Doppelsalz in Wasser oder Alkohol zu lösen; es war jedoch in beiden Flüssigkeiten unlöslich.

Durch Kochen mit Alkohol wurde die Flüssigkeit dunkel gefärbt; die Verbindung hatte sich zersetzt und metallisches Platin abgeschieden.

Weitere Versuche ergaben jedoch, dass sich das Doppelsalz in Alkohol, dem Salzsäure zugesetzt war, löste und aus diesem Gemisch in kleinen glänzenden, rotgelben Körnern krystallisierte, die bei 230° unter leichter Zersetzung schmolzen.

Zur Bestimmung des Platins wurde das Salz mit einem Gemisch von Soda (6 Teile) und Salpeter (1 Teil) im Tiegel vorsichtig geglüht, die Schmelze in Wasser gelöst, das ausgeschiedene Platin abfiltriert, mit schwach salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und zusammen mit dem Filter bis zum konstanten Gewicht im Tiegel geglüht.

0,1965 g Substanz ergaben 0,02963 g Pt.

Gefunden:	Berechnet:
Pt = 15,08 %.	15,028 %.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landesuniversität zu Rostock auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die mir jederzeit bereitwilligst gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.